盐卤硼酸盐化学

$X \times VI.$ MgÓ·2B₂O₃-18%MgCl₂-H₂O 过饱和溶液结晶动力学研究

姚占力* 高世扬 朱黎霞

(中国科学院青海盐湖研究所,西宁 810008)

MgO • 2B₂O₃-18% MgCl₂-H₂O 过饱和溶液于 20℃ 恒温静置,其结晶过程分为两个阶段。第一阶段 结晶析出三方硼镁石 (MgO • 3B₂O₃ • 7.5H₂O),第二阶段析出章氏硼镁石(MgO • 2B₂O₃ • 9H₂O),未得 到多水硼镁石和库水硼镁石。探讨了两种析出固相的结晶机理并拟合出结晶动力学方程。结果表明,两 种固相结晶机理均为多核表面反应控制生长。

关键词: 镁 硼酸盐 结晶动力学

文献[1]报道了 MgO · 2B₂O₃-18% MgCl₂-H₂O 过饱和溶液 20℃时结晶过程中析出四种固相,分别为三方硼镁石(MgO · 3B₂O₃ · 7.5H₂O)、多水硼镁石(2MgO · 3B₂O₃ · 15H₂O)、库水硼镁石(2MgO · 3B₂O₃ · 15H₂O) 和章氏硼镁石(MgO · 2B₂O₃ · 9H₂O). 其中,库水硼镁石和章氏硼镁石在实验室中较难合成,上述结果可望提供一种新的合成方法.为此,我们重复了文献[1]的实验.为了跟踪结晶过程,不断取出平行实验中新析出固相进行物相鉴定.

一. 试剂与仪器

MgCl₂•6H₂O(A.R.), 西安化学试剂厂。H₃BO₃(G.R.)北京新光化学试剂厂。碱式碳酸镁 (A.R.),北京化工厂。MgO,用碱式碳酸镁于600℃灼烧三小时制得。H₂O为二次蒸馏水。

验

实

玻璃恒温水浴(控温精度±0.1℃)。PHS-2型酸度计(测量范围 0-14 pH, 精度为 0.02 pH),上海第二分析仪器厂,测定前用 KH₂PO₄ 与 Na₂HPO₄ 配制的 pH 标准溶液校正 (20℃时 pH 6.88)。5ml 比重瓶 (容积用水校正,计算密度时用校正容积)。

二. 分析方法

硼以甲基红和酚酞分别为起始和终点指示剂,在加入甘露醇后用 NaOH 标准溶液滴定。

Mg²⁺和 CI⁻的分析方法见文献[2].

三. 溶液配制

称取 1618 克 MgCl₂·6H₂O,转入烧杯,用 2292 克水溶解后,置于可控温磁力搅拌器上于 40℃恒温搅拌。将 258.0 克 H₃BO₃ 和 42.0 克 MgO 分多次加入,试剂全部溶解后抽滤,滤 液分别装入四个磨口玻璃瓶内。其中一瓶溶液用于取液样进行液相测定并处理最后一种析出

收稿口期: 95-01-26.

国家自然科学基金和中国科学院基础研究"八五"重点资助课题。

^{*} 通讯联系人. 第一作者: 姚占力, 男, 32岁, 助理研究员, 现从事盐湖钾资源应用研究工作。

固相,另外三瓶溶液分别用于不同时间析出固相的取样和鉴定。

四. 实验步骤

将四个反应瓶置于 20.0±0.1℃恒温水浴中,溶液恒温后记录时间,并取液样测定 pH 值、密度和组成,作为反应起始点,待取液样瓶中有固相析出后,每隔一定时间取液样测定 上述各项数值,同时从另一个反应瓶中取少量新生成的固相,分别用乙醇和乙二醇(体积比 为3:1)的混合溶剂、乙醇和乙醚洗涤,晾干后用 IR 光谱鉴定,新固相生成一定量(足够分 析鉴定用)后,进行液固分离,用上述有机溶剂洗涤,晾干后进行化学分析,用红外光谱仪 (PE-683,KBr 压片),X 射线 粉晶 衍射仪(日本 D-MAX/Ⅲ-B)和热分析仪 (SETARAM,TG/DTA 92-16)等手段进行物相鉴定.

结果与讨论

一. 析出固相的结晶路线

MgO • 2B₂O₃-18% MgCl₂-H₂O 过饱和溶液结晶过程中液相组成、pH 值、密度及相图指数见表 1.本研究共得到两种固相,化学分析结果见表 2.固相的 X 射线衍射及红外光谱测定结果与文献[3]对比表明,每一阶段析出固相为三方硼镁石,第二阶段析出章氏硼镁石.热重分析给出了固相的失重率(H₂O%),见表 2.通过化学分析和物相鉴定,给出了固相的化学式(表 2).图 1 为本研究给出的结晶路线,只有两个结晶阶段,分别析出三方硼镁石和章氏硼镁石.在重复这一研究时,我们对新出现固相不断进行处理并用红外光谱鉴定,结果只有上述两种固相生成.事实上,并没有多水硼镁石和库水硼镁石结晶析出.



图 1 MgO · 2B2O3-18% MgCl2-H2O 溶液 20℃结晶路线

Fig.1 Crystallization path of Mg-borates from MgO • 2B₂O₃-18%MgCl₂-H₂O solution at 20°C

$$1-MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7.5H_2O$$
 $2-MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 9H_2O_3$

二. 结晶动力学

1.结晶动力学方程

从结晶动力学曲线及 pH 值变化曲线(图 2)可见,在结晶过程中液相浓度(C_{1,0})不断下降, 最终达到结晶平衡,液相的 pH 值也随结晶时间而下降。

表 1 MgO・2B₂O₃-18%MgCl₂-H₂O体系 20℃结晶过程中溶液组成

Table 1 Chemical Composition of MgO • 2B2O3-18% MgCl2-H2O Solution during Crystallization

				of M	g-Borates	at 20 C				
		liquid phase								
No.	time (day)	composition		phase diagram index						solid
		MgO (%)	B ₂ O ₃ (%)	MgCl ₂ (%)	MgO (mol%)	B ₂ O ₃ (mol%)	MgCl ₂ (mol%)	density (kg / L)	рН	phase
2	19.0	1.00	3.55	17.84	9.43	19.37	71.20	1.2046	6.70	
3	24.0	1.02	3.54	17.77	9.63	19.35	71.42	1.2052	6.61	•
4	26.0	1.03	3.50	17.82	9.72	19.12	71.21	1.2055	6.60	
5	29.0	0.98	3.52	17.77	9.30	19.33	71.36	1.2049	6.58	•
6	30.0	0.98	3.49	17.78	9.31	19.14	71.29	1.2052	6.58	
7	33.0	0.95	3.46	17.81	9.05	19.09	71.88	1.2049	6.58	•
8	34.0	1.00	3.51	17.83	9.45°	19.21	71.35	1.2047	6.59	S2
9	37.0	1.62	3.44	17.85	9.65	18.84	71.51	1.2045	6.56	•
10	40.0	0.97	3.40	17.86	9.24	18.75	72.01	1.2041	6.58	,
11	43.0	0.96	3.34	17.89	9.17	18.47	72.35	1.2032	6.58	•
12	46.0	0.93	3.27	17.93	8.93	19.18	72.88	1.2027	6.58	•
13	49.0	1.00	3.20	17.97	9.54	17.71	72.75	1.2017	6.56	•
14	54.0	0.90	3.08	18.12	8.63	17.23	74.14	1.2000	6.54	•
15	60.0	0.84	2.84	18.16	8.23	16.17	75.60	1.1979	6.54	•
16	63.0	0.82	2.72	18.23	8.11	15.57	76.32	1.1970	6.52	
17	68.0	0.75	2.51	18.36	7.53	14.57	77.90	1.1948	6.50	
18	74.0	0.67	2.29	18.47	6.86	13.50	79.64	1.1924	6.50	•
19	81.0	0.62	2.04	18.48	6.40	12.27	81.33	1.1898	6.44	
20	88.0	0.58	1.82	18.60	6.09	11.08	82.83	1.1885	6.46	•
21	95.0	0.48	1.59	18.72	5.11	9.87	85.02	1.1858	6.38	
22	103.0	0.45	1.37	18.83	4.85	8.61	-86.56	1.1833	6.34	
23	109.0	0.44	1.19	18.92	4.76	7.54	87.68	1.1821	6.35	
24	116.0	0.41	1.02	18.96	4.58	6.54	88.88	1.1800	6.30	
25	123.0	0.33	0.87	19.0 2	3.69	5.67	90.65	1.1788	6.24	•
26	132.0	0.33	0.80	19.04	3.68	5.23	91.08	1.1785	6.25	. •
27	137.0	0.31	0.78	19.03	3.54	5.12	91.36	.1.1784	6.25	•
28	144.0	0.29	0.74	19.09	3.25	4.87	91.88	1.1773	6.25	•

表 2 固相化学组成

		Table 2	Chemical Con	position of Solid Phases	•	
No.	(composition(%	•)	mol ratio	formula	
	MgO	B ₂ O ₃	H ₂ O*	MgO: B ₂ O ₃ : H ₂ O		
S1	10.65	53.21	36.58	1.00 : 2.89 : 7.69	MgO • 3B2O3 • 7.5H2O	
S2	12.18	40.15	46.80	1.00 : 1.91 : 8.60	MgO • 2B2O3 • 9H2O	

* loss of water determined by TG

采用文献[4]中的数学模型和计算方法对 C_{1,0},-t 实验测定结果进行动力学方程拟合.以计 算相对误差(d%)一般不大于 5%,热力学平衡浓度估算值 C_∞小于结晶终点浓度且相差不太 大为动力学方程选取标准,给出如下结晶动力学方程。



图 2 MgO・2B₂O₃-18%MgCl₂-H₂O 溶液 20℃时 C_P, 和 pH 变化曲线 Fig.2 C_P,~*t* and pH~*t* curves of MgO・2B₂O₃-18%MgCl₂-H₂O solution at 20℃

三方硼镁石结晶动力学方程:

 $-\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t} = 0.3869(0.6163 - C)^{2/3}(C - 0.5386)$

章氏硼镁石结晶动力学方程:

 $-\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t} = 0.0717(0.6074 - C)^{2/3}(C - 0.1060)$

由上述方程计算的结果与实验值吻合较好,只有两个实验点计算误差略大于 5%,其余均 在 5%以内,计算结果表明,两种固相的结晶过程均受控于多核表面反应 ⁽⁴⁾.

2.结晶机理

试剂 MgCl₂·6H₂O、H₃BO₃和 MgO 溶于水的过程中发生下列反应:

$$MgCl_2 \cdot 6H_2O(s) \longrightarrow Mg(H_2O)_6^{2+} + 2Cl^-$$
 (1)

$$H_{3}BO_{3}(s)+H_{2}O = B(OH)_{4}^{-}+H_{3}O^{+}$$
 (2)

$$MgO(s)+2H_{3}O^{+}+3H_{2}O = Mg(H_{2}O)_{6}^{2+}$$
(3)

B(OH)4 可能进一步缩聚形成多聚硼氧配阴离子。在三方硼镁石和章氏硼镁石晶体结构中分别 含有 B₆O₇(OH)²⁻ 和 B₄O₅(OH)²⁻ 结构单元⁽³⁾,可以认为,在形成这两种固相时,溶液中应同 时存在 B(OH)4 和上述两种多聚硼氧配阴离子。据此,我们给出两种固相结晶机理。

三方硼镁石结晶机理:

$$12B(OH)_{4}^{-} \rightleftharpoons 2B_{6}O_{7}(OH)_{6}^{2-}+14H_{2}O+8OH^{-}$$

$$+ 2Mg(H_{2}O)_{6}^{2+}$$

$$||, \\
Mg_{2}[B_{6}O_{7}(OH)_{6}]_{2} \cdot 9H_{2}O \quad (s)$$

$$+ 3H_{2}O$$

$$(4)$$

方程(4)中有八个 OH 产生, 按方程(2), 消耗 12 个 B(OH), 将产生 12 个 H₃O⁺, 因此, 总的结 果是 H₃O⁺过剩, 溶液 pH 值将下降, 这与实验结果一致。

章氏硼镁石结晶机理:

$$4B(OH)_{4}^{-} \implies B_{4}O_{5}(OH)_{4}^{2-}+2OH^{-}+5H_{2}O + Mg(H_{2}O)_{6}^{2+} + 7H_{2}O + 7H_{2}O + H_{2}O +$$

$$Mg[B_0, (OH)_1] \cdot 7H_2O$$
 (s)

方程(5)中有两个 OH⁻产生,按方程(2),消耗 4 个 B(OH),将产生 4 个 H₃O⁺,因此,总的结果是 H₃O⁺过剩,溶液 pH 值将下降,这与实验结果一致。

参考文献・

[1] 郝志显, 硕士论文, 中国科学院青海盐湖研究所, (1993).

[2] 中国科学院 青海盐湖研究所编著, 卤水和盐的分析方法, 科学出版社, 北京, (1988).

[3] 何法明、刘世昌等编著,盐类矿物鉴定工作方法手册,化学工业出版社,北京,(1988).

[4] 高世扬、陈学安、夏树屏, 化学学报, 48, 1049(1990).

CHEMISTRY OF BORATES IN SALT LAKE BRINE

X X VI. STUDY ON CRYSTALLIZATION KINETICS OF Mg-BORATES

FROM MgO · 2B₂O₃-18%MgCl₂-H₂O SOLUTION AT 20°C

Yao Zhanli Gao Shiyang Zhu Lixia (Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining, 810008)

The supersaturated solution containing $18\% \text{ MgCl}_2$ and $4.57\% \text{ MgO} \cdot 2B_2O_3$ was prepared and kept at 20%. The crystallization processes of Mg-borates from the solution have been studied with the kinetic method. Macallisterite (MgO $\cdot 3B_2O_3 \cdot 7.5H_2O$) and Hungchaoite (MgO $\cdot 2B_2O_3 \cdot 9H_2O$) crystallized out respectively from the solution. With the aid of simplex method and digital integration as well as Runge-Kutta digital solution of differential equation system, we fitted the experimental data and obtained the crystallization kinetic equation. The results showed that the crystallization mechanisms are all polynuclear layer controlled growth. The crystallization reaction processes were also discussed.

Keywords: magnesium borate crystallization kinetics

(5)